

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internati nale Patentklassifikation 6 : C11D 1/835	A1	(11) Internati nale Veröff ntlchungsnummer: WO 96/12002 (43) Internati nales Veröff ntlichungsdatum: 25. April 1996 (25.04.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03969 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. Oktober 1995 (09.10.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 37 032.6 17. Oktober 1994 (17.10.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEHLER, Ansgar [DE/DE]; Siegfriedstrasse 80, D-46240 Bottrop (DE). UPHUES, Günther [DE/DE]; Robert-Koch-Strasse 45, D-40789 Monheim (DE). WAHLE, Bernd [DE/DE]; Am Heidt 24, D-41564 Kaarst (DE). WALTENBERGER, Peter [DE/DE]; Mühlenstrasse 21, D-53547 Breitscheid (DE). FOLGE, Almud [DE/DE]; Salzmannweg 32, D-40723 Hilden (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
(54) Title: CONCENTRATED TEXTILE SOFTENERS (54) Bezeichnung: TEXTILE WEICHMACHER-KONZENTRATE (57) Abstract <p>The invention relates to concentrated textile softeners based on penta and/or dipentaerythritol fatty acid partial esters. By the addition of a special emulsifier combination of quaternary ammonium compounds and non-ionic compounds it is possible considerably to improve the cold-water dispersibility of such concentrated softeners. The quaternary ammonium compounds are quaternated alkoxylated alkyl amines and/ r esterquats. Suitable non-ionic emulsifiers are ethoxylated and/or propoxylated fatty acids or fatty acid esters and closed-terminal-group fatty alcohol polyglycol ethers.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft textile Weichmacher-Konzentrate auf Basis von Penta- und/oder Dipentaerythritfettsäurepartialester. Durch Zusatz einer speziellen Emulgatorkombination aus quatären Ammoniumverbindungen und nicht-ionischen Verbindungen konnte die Kaltwasserdispergierbarkeit solcher Weichmacher-Konzentrate entscheidend verbessert werden. Bei den quatären Ammoniumverbindungen handelt es sich um quaternierte alkoxylierte Alkylamine und/oder Esterquats. Als nicht-ionische Emulgatoren sind ethoxylierte und/oder propoxylierte Fettsäuren oder Fettsäureester sowie endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyglykolether geeignet.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Textile Weichmacher-Konzentrate"

Die Erfindung liegt auf dem allgemeinen Gebiet der Textilbehandlungsmittel und betrifft textile Weichmacher-Konzentrate mit verbesserter Kaltwasser-dispergierbarkeit auf Basis von Penta- und/oder Dipentaerythritfettsäurepartialestern und einer speziellen Emulgatorkombination aus bestimmten quaternären Stickstoffverbindungen und bestimmten nicht-ionogenen Verbindungen, ein Verfahren zur ihrer Herstellung und die Verwendung des Emulgatorsystems.

Unter textilen Weichmacher-Konzentraten werden im Rahmen dieser Erfindung Mittel verstanden, die sowohl in der Textiltechnik zur Veredlung von Garnen, Fasern, Gewirken, Geweben oder Nonwovens als auch in Nachbehandlungsmitteln von gewaschenen Textilien im Haushalt eingesetzt werden können.

Weichmacher werden in der Textiltechnik und in Nachbehandlungsmitteln von gewaschenen Textilien zur Veredlung eingesetzt, um beispielsweise einen angenehmen flauschigen Griff zu erzeugen, den Tragekomfort zu erhöhen, die Verarbeitungseigenschaften oder auch die Pflege der Textilien zu verbessern. Üblicherweise werden als Weichmacher quaternäre Ammoniumverbindungen eingesetzt, da sie besonders leicht auf Textilien aufziehen. Ein Beispiel für derartige quaternäre Ammoniumverbindungen sind quaternierte Difettsäurealkanolaminester, sogenannte Esterquats, die jedoch in höheren Konzentrationen in kaltem Wasser ein unzureichendes Auflösungs- bzw. Dispergier-

...

vermögen zeigen, wodurch beispielsweise schon die Herstellung von wäßrigen Konzentraten mit einem Aktivsubstanzgehalt an Esterquats unter 30 Gew.-% erschwert wird. Eine Verbesserung der Kaltwasserdispergierbarkeit kann gemäß DE-A-36 12 479 durch Zusatz geringer Mengen an Carbonsäureester oder gemäß DE-A-42 32 448 durch Zusatz von Fettalkoholen, Fettalkoholpolyglykolether oder Polyolfettsäurepartialester erfolgen.

In jüngster Zeit sind anstelle von Esterquats oder anderen quaternären Ammoniumverbindungen Ester des Penta- und/oder Dipentaerythrits als Weichmacher vorgeschlagen worden. So beschreibt beispielsweise die EP-A-494 769 wässrige textile Weichmacher, die als Weichmacherhauptkomponente insbesondere Pentaerythritdistearat enthalten. Geringe Mengen an quaternären Ammoniumverbindungen als Weichmacher wie Esterquats können jedoch zugelassen sein. Um wäßrige Emulsionen mit einem Aktivgehalt von Pentaerythritestern von 1-25 % zu erreichen, empfiehlt die EP-A-494 769 den Zusatz von Emulgatoren wie höhere Alkyldialkanolamine und/oder Alkylpolyethylenglykolether. Diese Emulgatoren sind zwar geeignet, um niedere Konzentrate mit einem Aktivgehalt von Pentaerythritestern von 1-25 % zu stabilisieren, aber bei höher gehaltenen Konzentraten verlieren sie an Effizienz. Unter Zuhilfenahme dieser Emulgatoren verfügen die wasserfreien Pentaerythrit/Emulgator-Mischungen über eine schlechte Kaltwasserdispergierbarkeit, so daß eine Dispergierung in kaltem Wasser nur unter großem Aufwand möglich ist.

Wegen dieses Aufwandes würde der Anwender vom Hersteller die Dispergierung des Konzentrats in Wasser verlangen, was mit der Lagerung und dem Transport erheblicher Mengen Wasser verbunden und somit aus ökonomischer Sicht wenig sinnvoll ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Emulgatoren für Weichmacherkonzentrate zur Verfügung zu stellen, die zum einen die Kaltwasser-

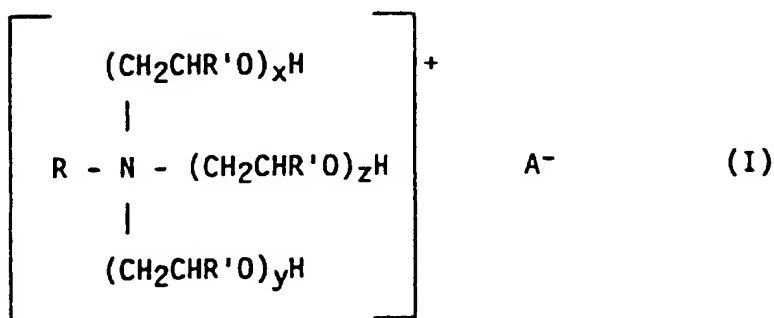
...

dispergierbarkeit von textilen Weichmacher-Konzentraten mit einem hohen Gehalt an Pentaerythritestern ermöglichen. Zum anderen sollten die Emulgatorzusätze nicht die Weichheitsleistung der Pentaerythritester verschlechtern und schließlich sollten die Weichmacherkonzentrate insgesamt eine gleiche Wirkung in der Weichheit erbringen können wie die aus dem Stand der Technik als sehr gut bekannten quaternären Ammoniumverbindungen.

Überraschenderweise konnte die Aufgabe gelöst werden durch eine spezielle Emulgatorkombination aus einer quaternären Ammoniumverbindung ausgewählt aus der Gruppe der quaternierten alkoxylierten Alkylamine und Esterquats und einer nicht-ionischen Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der ethoxylierten und/oder propoxylierten Fettsäuren oder Fettsäureester und endgruppenverschlossenen Fettalkoholpolyglykolether.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit textile Weichmacher-Konzentrate mit verbesserter Kaltwasserdispergierbarkeit auf Basis von Penta- und/oder Dipentaerythritfettsäurepartialester als Weichmacher, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine Emulgatorkombination enthalten aus

- a) einer quaternären Stickstoffverbindung ausgewählt aus der Gruppe der
a1) quaternierten alkoxylierten Alkylamine der Formel (I)



worin R = einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6-22

...

- 4 -

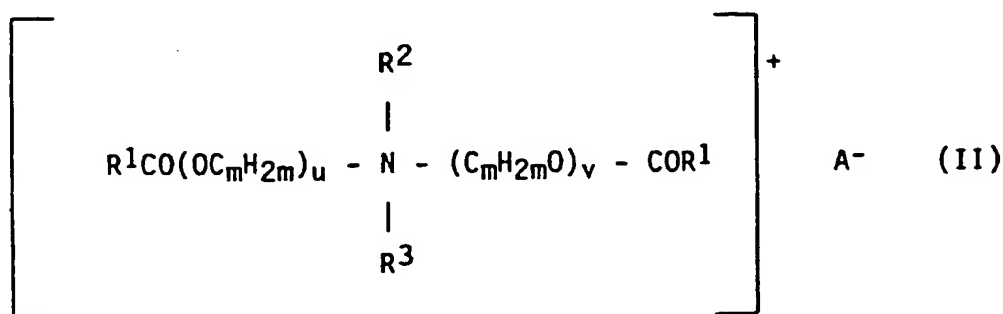
C-Atomen

R' = H oder CH₃

x, y, z = unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 20 bedeuten, wobei die Summe x+y+z ≥ 3 ist,

A⁻ = Anion bedeuten

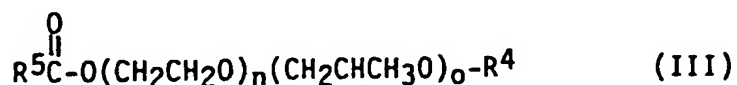
a2) quaternierten Fettsäurealkanolaminester der allgemeinen Formel (II)



in der R¹CO - eine gesättigte oder ungesättigte Acylgruppe mit 12 bis 22 C-Atomen, R² eine Gruppe R¹CO(OC_mH_{2m})_w -, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen und R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen, m jeweils 2 oder 3, u, v und w jeweils eine Zahl von 1 bis 4 und A⁻ ein Anion ist und

b) einem nicht-ionogenen Emulgator, der ausgewählt ist aus der Gruppe der

b1) ethoxylierten und/oder propoxylierten Fettsäuren oder Fettsäureestern der Formel (III)

worin R⁵CO = einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22

...

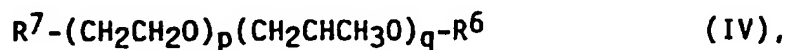
- 5 -

C-Atomen

$n, o =$ unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 20, wobei die Summe $n+o \geq 1$ ist,

$R^4 =$ H oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten

b2) endgruppenverschlossenen Fettalkoholpolyglykolether der allgemeinen Formel (IV)



worin $R^7 =$ einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 C-Atomen,

$p, q =$ unabhängig voneinander eine Zahl von 0-20, wobei die Summe von $p+q \geq 2$ ist,

$R^6 =$ einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten.

Bei den quaternierten alkoxylierten Alkylaminen der Formel (I) handelt es sich um bekannte Verbindungen, die beispielsweise gemäß DE-A-20 52 321 durch Ethoxylierung der entsprechenden Alkylamine in Gegenwart von Wasser und anschließender Neutralisation hergestellt werden können. Dabei fallen die Produkte als dünnflüssige wäßrige Lösungen an. Bevorzugt werden wäßrige Lösungen der quaternierten alkoxylierten Alkylamine der Formel (I) eingesetzt, die einen Aktivsubstanzgehalt von 40 bis 60 Gew.-% aufweisen. Die wäßrigen Lösungen werden vorzugsweise auf einen pH-Wert von 6 bis 8 eingestellt.

Sofern zur Neutralisation Phosphorsäure eingesetzt wird, steht A^- in Formel (I) für einen entsprechenden Äquivalentanteil des Phosphats. Auf-

...

grund des eingestellten pH-Wertes ist anzunehmen, daß das Anion H_2PO_4^- und/oder HPO_4^{2-} ist.

Innerhalb der Gruppe der quaternierten alkoxylierten Alkylamine der Formel (I) werden solche bevorzugt, in der R für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 22 C-Atomen steht und x, y, z unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 10 bedeuten, wobei die Summe von $x+y+z$ im Bereich von 3 bis 10 liegt. Besonders geeignet sind die quaternierten ethoxylierten Alkylamine ($\text{R}'=\text{H}$).

Bei den quaternierten Fettsäurealkanolaminestern der allgemeinen Formel (II) handelt es sich ebenfalls um bekannte Verbindungen, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen Chemie erhalten werden können. Ein Verfahren zu ihrer Herstellung beschreibt die WO 91/01295, wonach Fettsäuren mit Triethanolamin in Gegenwart von Reduktionsmitteln und unter Durchleiten von Luft umgesetzt und die erhaltenen Diester anschließend mit Alkylierungsmittel wie Dimethylsulfat, Dimethylphosphat oder Methylhalogenid quaterniert werden. Da es sich um technische Produkte handelt, sind die Esterquats der allgemeinen Formel (II) stets Mischungen von quaternierte Mono-, Di- und Triester.

Falls gewünscht können die Esterquats in Form von organischen Lösungen eingesetzt werden, beispielsweise gelöst in einem verzweigten niederen Alkohol wie Isopropanol.

Bevorzugt im Sinne der Erfindung werden quaternierte Fettsäurealkanolaminester der allgemeinen Formel (II), in der R^1CO für eine Acylgruppe steht, die sich von reinen Fettsäuren oder technischen Mischungen von Fettsäuren wie Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Öl-, Elaidin-, Petroselin-, Linol-, Linolen-, Arachin-, Behen- und/oder Erucasäure ableitet. Ganz besonders bevorzugt steht in der Formel (II) R^1CO für eine gesättigte Acyl-

...

gruppe mit 16 und/oder 18 C-Atomen, R^3 für eine Methylgruppe, m für die Zahl 2, u, v und w für die Zahl 1 und A^- für ein Halogenid, Methosulfat oder Methosphat.

Ethoxylierte und/oder propoxylierte Fettsäuren oder Fettsäureester sind ebenfalls bekannte Verbindungen, die durch Ethoxy- und/oder Propoxylierung der Fettsäuren oder Fettsäureester in Gegenwart von Katalysatoren erhalten werden. Aus der DE-A-40 10 606 ist ein Verfahren bekannt, wonach ethoxylierte und/oder propoxylierte Fettsäureester mit enger Homologenverteilung erhalten werden, sofern in Gegenwart von hydrophobierten Hydrotalciten als Katalysatoren gearbeitet wird. Es ist aber auch durchaus möglich, zunächst ethoxylierte und/oder propoxylierte Alkohole herzustellen und anschließend mit Fettsäuren zu verestern.

Je nach Anzahl der C-Atome im Alkohol- und Fettsäurerest sowie dem Alkoxylierungsgrad fallen die Produkte in flüssiger oder fester Form an.

Besonders bevorzugt aus dieser Gruppe werden die reinen Ethoxylate ($o = 0$) und innerhalb dieser Gruppe wiederum solche, für die in der Formel (III) R^5CO für einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 22 C-Atomen und R^4 für H oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen und n eine Zahl von 5 bis 15 und o die Zahl 0 bedeutet.

Beispiele für Fettsäuren, von denen sich R^5CO ableiten kann, sind im Zusammenhang mit den Esterquats der Formel (II) beschrieben worden.

Bei den endgruppenverschlossenen Fettalkoholpolyglykolethern der allgemeinen Formel (IV) handelt es sich ebenso um eine bekannte Verbindungsklasse, die nach einschlägigen Methoden der organischen Chemie, beispielsweise durch Umsetzung von Alkylhalogeniden mit ethoxylierten und/oder propoxy-

...

lierten Fettalkoholen in Anwesenheit eines Katalysators, hergestellt werden kann.

Bevorzugt im Sinne der Erfindung werden solche Verbindungen der Formel (IV), in der R^7 für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 22 C-Atomen, p für eine Zahl von 2 bis 8, q für eine Zahl von 0 bis 5 und R^6 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht. R^7 kann sich von reinen Fettalkoholen oder technischen Mischungen von Fettalkoholen wie Lauryl-, Myristyl-, Palmityl-, Stearyl-, Arachidyl-, Behenyl-, Oleyl-, Elaidyl-, Linoleyl- und/oder Linolenylalkohol ableiten.

Die erfindungsgemäßen textilen Weichmacher-Konzentrate enthalten als eigentlich für die Weichheit verantwortliche Hauptkomponente Penta- und/oder Dipentaerythritfettsäurepartialester. Derartige Penta- und/oder Dipentaerythritfettsäurepartialester sind im einzelnen aus der schon zitierten EP-A-0 494 769 für diesen Anwendungszweck beschrieben. Die dort beschriebenen Penta- und Dipentaerythritfettsäurepartialester sollen im Sinn der vorliegenden Erfindung mit zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung gezählt werden. Aus dieser Gruppe werden besonders Pentaerythritdifettsäureester von C₁₆-22-Fettsäuren und insbesondere reines oder technisches Pentaerythritdistearat bevorzugt.

Um die Kaltwasserdispergierbarkeit der Weichmacher-Konzentrate zu verbessern, wird den Penta- und/oder Dipentaerythritfettsäurepartialestern eine Emulgatorkombination der beschriebenen Art zugegeben.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die unter b) beschriebenen nicht-ionischen Emulgatoren mindestens im gleichen Gewichtsverhältnis, vorzugsweise jedoch in höheren Mengen im Verhältnis zu den quaternären Stickstoffverbindungen zugegeben werden. Bevorzugte Gewichtsverhältnisse

...

- 9 -

von nicht-ionischen Emulgatoren zu quaternären Stickstoffverbindungen betragen 1:1 bis 3:1, vorzugsweise 1,5:1 bis 2:1.

Die erfindungsgemäßen Weichmacher-Konzentrate enthalten vorzugsweise zu 70 bis 95 Gew.-% Penta- und/oder Dipentaerythritfettsäurepartialester 5 bis 30 Gew.-% beschriebene Emulgatorkombinationen und 0 bis 20 Gew.-% übliche Hilfsstoffe.

Übliche Hilfsstoffe sind beispielsweise pH-Wert Regulatoren wie organische und anorganische Säuren, Schauminhibitoren, Viskositätsregulatoren, Antioxidantien, Farb-, Duftstoffe und Soil-Release-Wirkstoffe. Zusätzliches Wasser enthalten die erfindungsgemäßen Weichmacher-Konzentrate vorteilhafterweise nicht, da hohe Gehalte an Wirkstoffen gewünscht werden. Es versteht sich jedoch, daß etwas Wasser in den Konzentraten enthalten sein kann, das beispielsweise produktionsbedingt durch die Wirk- und Hilfsstoffe eingebracht werden kann, z. B. durch Zugabe von Salzsäure (Hilfsstoff) oder bei Zusatz der wäßrigen Lösung an Verbindungen der Formel (I). Derartige Wassermengen fallen dann auch unter die 0 bis 20 Gew.-% der Hilfsstoffe.

Die erfindungsgemäßen Weichmacher-Konzentrate zeichnen sich durch eine gute Kaltwasserdispergierbarkeit aus. Zudem verschlechtert der Zusatz der angegebenen Emulgatorkombination nicht die Leistung der Penta- und/oder Dipentaerythritfettsäurepartialester und insgesamt können Weichheitsleistungen bei der Anwendung erzielt werden, die vergleichbar sind mit dem als überragend bekannten Dimethyldistearylammoniumchlorid.

Zur Anwendung können die erfindungsgemäßen Weichmacher-Konzentrate auf die gewünschte Konzentration mit Wasser verdünnt werden. Übliche Konzentrationen für Weichspüler im Haushalt liegen bei 3 bis 6 %. Man kann aber auch

...

höher Konzentrate mit 10 bis 30 % textilweichmachenden Wirkstoffen herstellen und entsprechend geringere Mengen dem letzten Spülbad zusetzen.

Die erfindungsgemäßen Weichmacher-Konzentrate können nach dem Verdünnen mit Wasser auf die üblichen Konzentrationen auch in der Textiltechnik verwendet werden, da sie sich leicht durch übliche Methoden wie Auszieh-, Tauchschleuder-, Foulard- oder Sprühverfahren applizieren lassen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von textilen Weichmacher-Konzentraten, dadurch gekennzeichnet, daß Penta- und/oder Dipentaerythritfettsäurepartialester als Weichmacher zunächst aufgeschmolzen und mit einer Emulgatorkombination nach Anspruch 1 versetzt werden.

Im Sinne der Erfindung ist es unerheblich, in welcher Reihenfolge die quaternären Stickstoffverbindungen und nicht-ionischen Emulgatoren zugegeben werden.

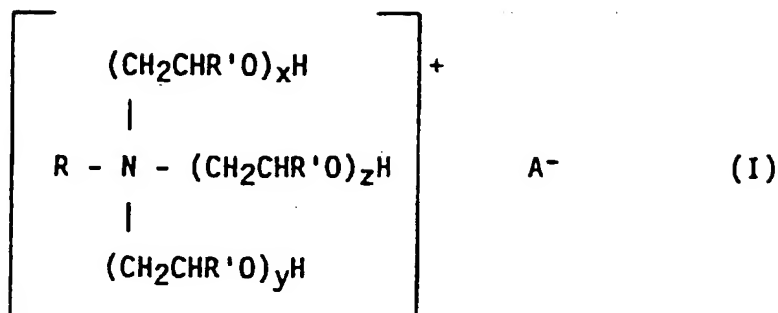
Die erhaltenen Produkte können auf übliche Weise konfektioniert werden, beispielsweise durch Sprühkristallisation oder Walzengranulieren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung einer Kombination aus

a) einer quaternären Stickstoffverbindung ausgewählt aus der Gruppe der

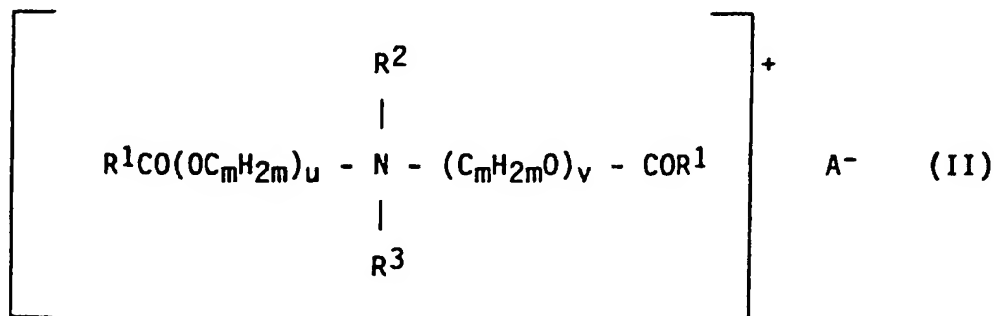
...

a1) quaternierten alkoxylierten Alkylamine der Formel (I)



worin R = einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6-22 C-Atomen
 R' = H oder CH₃
 x, y, z = unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 20 bedeuten, wobei die Summe x+y,z ≥ 3 ist,
 A⁻ = Anion bedeuten

a2) quaternierten Difettsäuretrialkanolaminester der allgemeinen Formel (II)



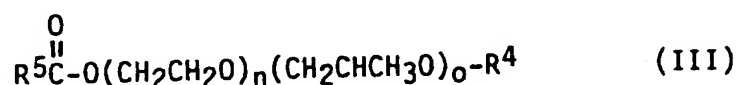
in der R¹CO - eine gesättigte oder ungesättigte Acylgruppe mit 12 bis 22 C-Atomen, R² eine Gruppe R¹CO(OC_mH_{2m})_w -, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen und

...

R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen, m jeweils 2 oder 3, u, v und w jeweils eine Zahl von 1 bis 4 und A⁻ ein Anion ist und

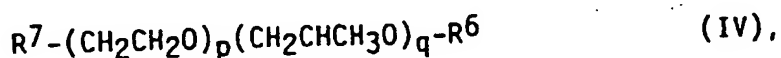
b) einem nicht-ionogenen Emulgator, der ausgewählt ist aus der Gruppe der

b1) ethoxylierten und/oder propoxylierten Fettsäuren oder Fettsäureester der Formel (III)



worin R⁵CO = einen aliphatischen Acylrest mit 6-22 C-Atomen
 n, o = eine Zahl von 0 bis 20, wobei die Summe n+o ≥ 1 ist,
 R⁴ = H oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten

b2) endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyglykoether der allgemeinen Formel (IV)



worin R⁷ = einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 C-Atomen
 p, q = unabhängig voneinander eine Zahl von 0-20, wobei die Summe von p+q ≥ 2 ist,
 R⁶ = einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten

...

als Emulgatoren zur Verbesserung der Kaltwasserdispergierbarkeit von Penta-
- und/oder Dipentaerythritfettsäurepartialester.

Einzelheiten sind den vorhergehenden Ausführungen zu entnehmen.

B e i s p i e l

A) Herstellung der Weichmacher-Konzentrate

A1)

50 g technisches Pentaerythritdistearat wurden aufgeschmolzen und bei 60 °C unter Rühren mit 8,0 g einer etwa 50 gew.-%igen wäßrigen Lösung von dem Phosphorsäuresalz des mit 10 Mol Ethylenoxid ethoxylierten und quaternierten Talgamins sowie mit 12,0 g einer etwa 30 gew.-%igen wäßrigen Lösung von mit 12 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Laurinsäuremethylesters sowie mit 2,2 g einer etwa 37 %igen Salzsäure versetzt. Das Produkt wurde auf einer Kühlwalze geschuppt.

A2)

50 g technisches Pentaerythritdistearat wurden aufgeschmolzen und bei 60 °C unter Rühren mit 8,0 g einer etwa 90 gew.-%igen Lösung von Methyl-N,N-bis(acyloxyethyl)-N(2-hydroxyethyl)ammoniummethosulfat in Isopropanol sowie mit 12 g einer etwa 30 gew.-%igen wäßrigen Lösung von mit 12 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Laurinsäuremethylesters versetzt. Das Produkt wurde auf einer Kühlwalze geschuppt.

Vergleichsversuch V1

63,5 g technisches Pentaerythritdistearat wurden aufgeschmolzen und bei 60 °C unter Rühren mit 10,4 g eines mit 2 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Talgamins, 15,0 g eines mit 2 Mol Ethylenoxid ethoxylierten technischen C₁₀-C₁₈-Fettalkoholgemisches (Kettenverteilung: C₁₀: 0-2 %; C₁₂ 70-75 %; C₁₄: 25-30 %; C₁₆: 0-2 %; C₁₈: 0-1 %) sowie 2,8 g einer etwa 37 %igen Salzsäure versetzt. Das Produkt wurde auf einer Kühlwalze geschuppt.

...

B) Prüfung der Kaltwasserlöslichkeit / -dispergierbarkeit

Methode: 95 g Wasser wurden vorgelegt und 5 g Schuppen unter Rühren zugesetzt. Nach weiterem Rühren wurde die Kaltwasserdispergierbarkeit nach 10 Minuten geprüft. Anschließend wurde die Qualität der Dispersion nach 16 Stunden ohne weiteres Rühren beurteilt.

Ergebnis:

Beispiel	10 Minuten Rühren	16 h Stehen
A1	Schuppen zum großen Teil aufgelöst; feinteilige Dispersion	vollständig aufgelöst; feinteilige Dispersion
A2	Schuppen zum großen Teil aufgelöst; feinteilige Dispersion	vollständig aufgelöst; feinteilige Dispersion
V1	Schuppen nur angequollen; keine Dispersion	Schuppen stärker gequollen; nur teilweise dispergiert

Die Zusammenstellung zeigt, daß die erfindungsgemäßen Weichmacher-Konzentrate schneller mit und ohne Rühren in Wasser dispergiert werden können.

C) Weichheitsleistung**Durchführung:**

Ein ca. 25 x 15 cm großer Prüfling aus Baumwollfrotteé wurde gewogen. Danach wurde in einem 1 L-Becherglas mit Leitungswasser von 20 °C die Behandlungsflotte angesetzt. Dabei wurde ein Flottenverhältnis (Gewicht Prüf-

...

ling zu Flottenmenge) von 1:20 gewählt. Bezogen auf das Gewicht des Prüflings wurden 0,5 % Aktivsubstanz der zu prüfenden Substanz in der Flotte verteilt. Der Prüfling wurde nun 5 Min. leicht, z. B. mit einem Rührstab, in der Flotte bewegt. Anschließend wurde ausgewrungen und 24 Stunden an der Luft getrocknet (Wäscheleine). Dabei sollte der Prüfling in den ersten 2 Stunden 4-mal um jeweils 180 °C gedreht werden, um einseitige Überkonzentrationen zu vermeiden.

Bewertung:

Zur Beurteilung des Weichgriffs müssen stets frische Standardprüfungen einbezogen werden. Die Beurteilung selbst war eine subjektive (haptische) Prüfung, bei der mindestens 4 Personen die Prüfgewebe abgreifen und in eine Skala von 0 bis 6 einordnen. 0 bedeutet den Griffedruck des Wasserstandards, d. h. Flotte ohne Wirkstoff und ist gleichbedeutend mit dem schlechtesten Griff. Je besser der Griff, desto höher die Noten, wobei 6 sehr gut ist. Das Ergebnis stellt den Durchschnitt aus den Bewertungen aller Testpersonen dar.

...

Ergebnis:

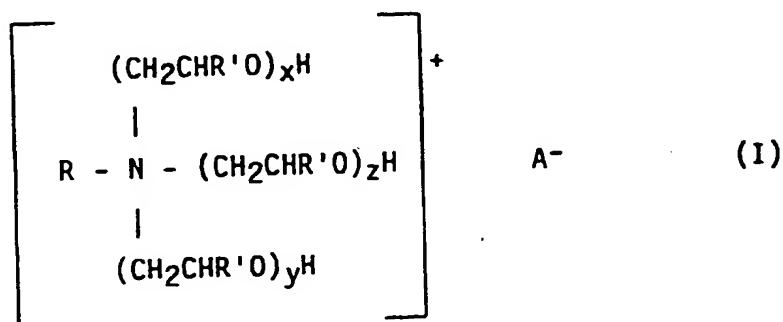
Beispiel	Beurteilung
A1	5,8
A2	5,7
V1	5,6
Dimethyldistearyl- ammoniumchlorid (Standard)	5,5

(0 = sehr schlecht, 6 = sehr gut)

P a t e n t a n s p r ü c h

1. Textile Weichmacher-Konzentrate mit verbesserter Kaltwasserdisperrierbarkeit auf Basis von Penta- und/oder Dipentaerythritfettsäurepartial-ester als Weichmacher, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine Emulgatorkombination enthalten aus
- a) einer quaternären Stickstoffverbindung ausgewählt aus der Gruppe der

a1) quaternierten alkoxylierten Alkylamine der Formel (I)



worin R = einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6-22 C-Atomen

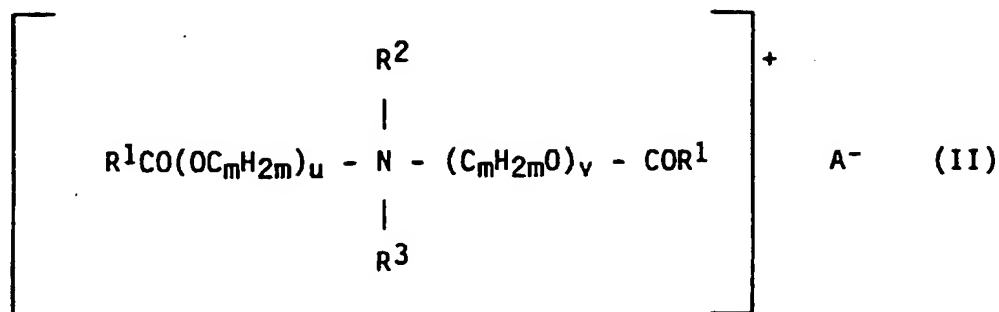
R' = H oder CH₃

x, y, z = unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 20 bedeuten, wobei die Summe $x+y+z \geq 3$ ist,

A⁻ = Anion bedeuten

...

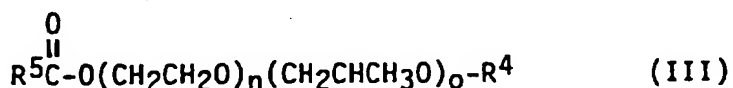
- a2) quaternierten Fettsäurealkanolaminester der allgemeinen Formel (II)



in der R^1CO - eine gesättigte oder ungesättigte Acylgruppe mit 12 bis 22 C-Atomen, R^2 eine Gruppe $R^1CO(OC_mH_{2m})_w$ -, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen und R^3 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen, m jeweils 2 oder 3, u, v und w jeweils eine Zahl von 1 bis 4 und A^- ein Anion ist und

- b) einem nicht-ionogenen Emulgator, der ausgewählt ist aus der Gruppe der

- b1) ethoxylierten und/oder propoxylierten Fettsäuren oder Fettsäureestern der Formel (III)



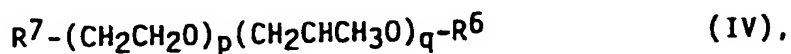
worin R^5CO = einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 C-Atomen

n, o = unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 20, wobei die Summe $n+o \geq 1$ ist,

...

$R^4 =$ H oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten

b2) endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyglykoether der allgemeinen Formel (IV)



worin $R^7 =$ einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 C-Atomen

$p, q =$ unabhängig voneinander eine Zahl von 0-20, wobei die Summe von $p+q \geq 2$ ist,

$R^6 =$ einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten.

2. Textile Weichmacher-Konzentrate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion A^- in Formel (I) für einen entsprechenden Äquivalentanteil des Phosphats und in (II) für ein Halogenid, Methosulfat oder Methophosphat steht.
3. Textile Weichmacher-Konzentrate nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der nicht-ionogene Emulgator ein ethoxylierter und/oder propoxylierter Fettsäurerest ist, wobei in Formel (III) R^5CO für einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 22 C-Atomen, n eine Zahl von 5 bis 15, o die Zahl 0 und R^4 H oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet.
4. Textile Weichmacher-Konzentrate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der nicht-ionogene Emulgator ein endgruppenverschlossener Fettalkoholpolyglykoether ist, wobei in Formel (IV) R^7 für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 22 C-Atomen,

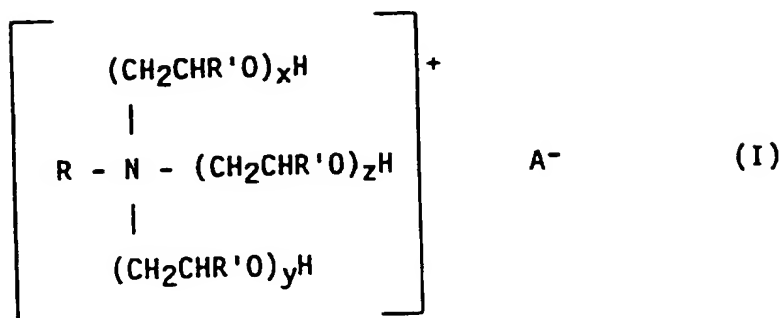
...

p eine Zahl von 2 bis 8 und q eine Zahl von 0 bis 5 ist, und R^6 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen steht.

5. Textile Weichmacher-Konzentrate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatorkombination die nicht-ionischen Emulgatoren im Gewichtsverhältnis zu den quaternären Stickstoffverbindungen von 1:1 bis 3:1, vorzugsweise 1,5:1 bis 2:1 enthält.
6. Textile Weichmacher-Konzentrate nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Weichmacher Pentaerythritdifettsäureester von Fettsäuren mit 16-22 C-Atomen sind, vorzugsweise reines oder technisches Pentaerythritdistearat.
7. Textile Weichmacher-Konzentrate nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie kein zusätzliches Wasser enthalten.
8. Textile Weichmacher-Konzentrate nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie
70 bis 95 Gew.-% Penta- und/oder Dipentaerythritfettsäurepartialester
5 bis 30 Gew.-% Emulgatorkombination
0 bis 20 Gew.-% übliche Hilfsstoffe
enthalten.
9. Verfahren zur Herstellung von textilen Weichmacher-Konzentraten, dadurch gekennzeichnet, daß Penta- und/oder Dipentaerythritfettsäurepartialester als Weichmacher zunächst aufgeschmolzen und mit einer Emulgatorkombination nach Anspruch 1 versetzt werden.
10. Verwendung einer Kombination aus
 - a) einer quaternären Stickstoffverbindung ausgewählt aus der Gruppe der

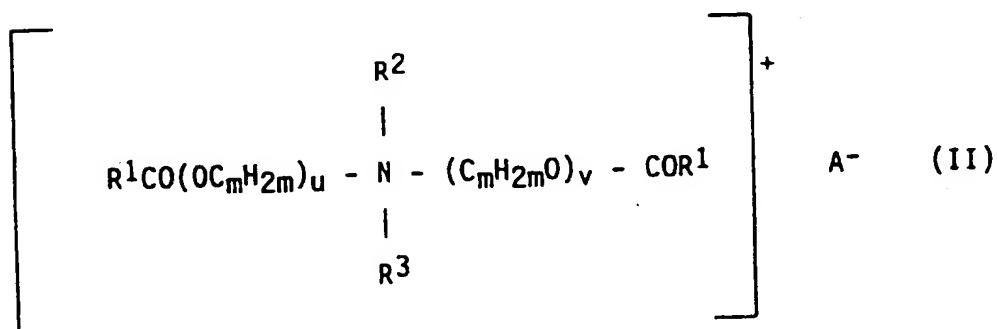
...

a1) quaternierten alkoxylierten Alkylamine der Formel (I)



worin R = einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6-22 C-Atomen
 R' = H oder CH₃
 x, y, z = unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 20 bedeuten, wobei die Summe x+y,z ≥ 3 ist,
 A⁻ = Anion bedeuten

a2) quaternierten Fettsäurealkanolaminester der allgemeinen Formel (II)



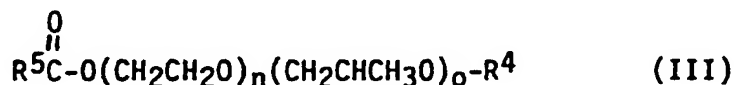
in der R¹CO - eine gesättigte oder ungesättigte Acylgruppe mit 12 bis 22 C-Atomen, R² eine Gruppe R¹CO(OC_mH_{2m})_w -, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2

...

bis 4 C-Atomen und R^3 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen, m jeweils 2 oder 3, u, v und w jeweils eine Zahl von 1 bis 4 und A^- ein Anion ist und

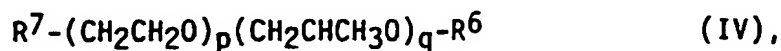
b) einem nicht-ionogenen Emulgator, der ausgewählt ist aus der Gruppe der

b1) ethoxylierten und/oder propoxylierten Fettsäuren oder Fettsäureestern der Formel (III)



worin $R^5CO =$ einen aliphatischen Acylrest mit 6-22 C-Atomen
 $n, o =$ eine Zahl von 0 bis 20, wobei die Summe $n+o \geq 1$ ist,
 $R^4 =$ H oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten

b2) endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyglykolether der allgemeinen Formel (IV)



worin $R^7 =$ einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 C-Atomen
 $p, q =$ unabhängig voneinander eine Zahl von 0-20, wobei die Summe von $p+q \geq 2$ ist,
 $R^6 =$ einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis

...

12 C-Atomen bedeuten

als Emulgatoren zur Verbesserung der Kaltwasserdispergierbarkeit von
Penta- und/oder Dipentaerythritfettsäurepartialester.

...

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/03969

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9218593		HU-A- 65785	28-07-94
		JP-T- 6506994	04-08-94
		NZ-A- 242424	26-07-95
		SK-A- 116193	07-12-94
		TR-A- 26767	15-05-95

WO-A-9500614	05-01-95	JP-A- 7003645	06-01-95
		EP-A- 0656048	07-06-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03969

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-243735	04-11-87	DE-A- 3612479 JP-A- 62243877	15-10-87 24-10-87
WO-A-9406900	31-03-94	AU-B- 4856693 EP-A- 0660872	12-04-94 05-07-95
EP-A-0530959	10-03-93	AU-B- 650955 AU-B- 1300592 CA-A- 2076716 GR-B- 1001517 JP-A- 5156572 US-A- 5332513 ZA-A- 9201990	07-07-94 11-03-93 07-03-93 28-02-94 22-06-93 26-07-94 20-09-93
EP-A-0494769	15-07-92	US-A- 5126060 AU-B- 650933 AU-B- 9009591 CA-A- 2059038 GR-B- 1001370 JP-A- 5059665 NZ-A- 260486 US-A- 5358647 US-A- 5290459 ZA-A- 9200071	30-06-92 07-07-94 16-07-92 10-07-92 29-10-93 09-03-93 21-12-95 25-10-94 01-03-94 06-07-93
WO-A-9323510	25-11-93	AU-B- 4227393 CA-A- 2134640 CN-A- 1082101 CZ-A- 9402769 EP-A- 0640121 FI-A- 945327 JP-T- 7507107 NO-A- 944302	13-12-93 25-11-93 16-02-94 12-04-95 01-03-95 11-11-94 03-08-95 11-11-94
WO-A-9218593	29-10-92	US-A- 5185088 AU-B- 1979492 CA-A- 2108907 CN-A,B 1067076 CZ-A- 9302249 EP-A- 0581878	09-02-93 17-11-92 23-10-92 16-12-92 13-04-94 09-02-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International Aktenzeichen
PCT/EP 95/03969

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,94 06900 (COLGATE PALMOLIVE CO) 31.März 1994 siehe Seite 7, Zeile 30 - Seite 8, Zeile 9 siehe Seite 8, Zeile 26 - Seite 9; Ansprüche 1,10,20-22 ----	1-10
A	EP,A,0 530 959 (COLGATE PALMOLIVE CO) 10.März 1993 siehe Seite 7, Zeile 9 - Zeile 30; Ansprüche ---	1-10
A	EP,A,0 494 769 (COLGATE PALMOLIVE CO) 15.Juli 1992 siehe Seite 6, Zeile 1 - Seite 7; Ansprüche ---	1-10
A	WO,A,93 23510 (PROCTER & GAMBLE) 25.November 1993 siehe Seite 10, Zeile 10 - Seite 15, Zeile 32 ---	1-10
A	WO,A,92 18593 (PROCTER & GAMBLE) 29.Oktober 1992 siehe das ganze Dokument ---	1-10
P,A	WO,A,95 00614 (KAO CORP ;SAKATA YUSHI (JP); TAMURA YUMIKO (JP); INOKOSHI JUNICHI) 5.Januar 1995 siehe Seite 9, Absatz 3 - Seite 10 siehe Seite 15 siehe Seite 24, Absatz 2 - Seite 26, Absatz 2; Ansprüche -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen
PCT/Er 95/03969

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D1/835

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 243 735 (HENKEL AG.) 4.November 1987 siehe Seite 4, Absatz 1 siehe Seite 5, Absatz 3 - Seite 7, Absatz 2; Ansprüche ---	1-10
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9013 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 90-095550 & JP,A,02 047 362 (KAO CORP) , 16.Februar 1990 siehe Zusammenfassung --- -/--	1,6-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Februar 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29-02-1996

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Blas, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/Er 95/03969

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9218593		HU-A- 65785	28-07-94
		JP-T- 6506994	04-08-94
		NZ-A- 242424	26-07-95
		SK-A- 116193	07-12-94
		TR-A- 26767	15-05-95

WO-A-9500614	05-01-95	JP-A- 7003645	06-01-95
		EP-A- 0656048	07-06-95

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/03969

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-243735	04-11-87	DE-A- 3612479 JP-A- 62243877	15-10-87 24-10-87
WO-A-9406900	31-03-94	AU-B- 4856693 EP-A- 0660872	12-04-94 05-07-95
EP-A-0530959	10-03-93	AU-B- 650955 AU-B- 1300592 CA-A- 2076716 GR-B- 1001517 JP-A- 5156572 US-A- 5332513 ZA-A- 9201990	07-07-94 11-03-93 07-03-93 28-02-94 22-06-93 26-07-94 20-09-93
EP-A-0494769	15-07-92	US-A- 5126060 AU-B- 650933 AU-B- 9009591 CA-A- 2059038 GR-B- 1001370 JP-A- 5059665 NZ-A- 260486 US-A- 5358647 US-A- 5290459 ZA-A- 9200071	30-06-92 07-07-94 16-07-92 10-07-92 29-10-93 09-03-93 21-12-95 25-10-94 01-03-94 06-07-93
WO-A-9323510	25-11-93	AU-B- 4227393 CA-A- 2134640 CN-A- 1082101 CZ-A- 9402769 EP-A- 0640121 FI-A- 945327 JP-T- 7507107 NO-A- 944302	13-12-93 25-11-93 16-02-94 12-04-95 01-03-95 11-11-94 03-08-95 11-11-94
WO-A-9218593	29-10-92	US-A- 5185088 AU-B- 1979492 CA-A- 2108907 CN-A,B 1067076 CZ-A- 9302249 EP-A- 0581878	09-02-93 17-11-92 23-10-92 16-12-92 13-04-94 09-02-94

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/Er 95/03969

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,94 06900 (COLGATE PALMOLIVE CO) 31 March 1994 see page 7, line 30 - page 8, line 9 see page 8, line 26 - page 9; claims 1,10,20-22 ---	1-10
A	EP,A,0 530 959 (COLGATE PALMOLIVE CO) 10 March 1993 see page 7, line 9 - line 30; claims ---	1-10
A	EP,A,0 494 769 (COLGATE PALMOLIVE CO) 15 July 1992 see page 6, line 1 - page 7; claims ---	1-10
A	WO,A,93 23510 (PROCTER & GAMBLE) 25 November 1993 see page 10, line 10 - page 15, line 32 ---	1-10
A	WO,A,92 18593 (PROCTER & GAMBLE) 29 October 1992 see the whole document ---	1-10
P,A	WO,A,95 00614 (KAO CORP ;SAKATA YUSHI (JP); TAMURA YUMIKO (JP); INOKOSHI JUNICHI) 5 January 1995 see page 9, paragraph 3 - page 10 see page 15 see page 24, paragraph 2 - page 26, paragraph 2; claims -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/03969

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D1/835

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 243 735 (HENKEL AG.) 4 November 1987 see page 4, paragraph 1 see page 5, paragraph 3 - page 7, paragraph 2; claims ---	1-10
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9013 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 90-095550 & JP,A,02 047 362 (KAO CORP) , 16 February 1990 see abstract --- -/-	1,6-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 February 1996

Date of mailing of the international search report

29 -02- 1996

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Blas, V